

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

H  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04214784 A

(43) Date of publication of application: 05 . 08 . 92

(51) Int. Cl

C09D175/04  
C09D 5/02  
C09D175/04

(21) Application number: 03020099

(71) Applicant: HOECHST AG

(22) Date of filing: 13 . 02 . 91

(72) Inventor: SCHWAB MICHAEL  
WALZ GERD  
MERTEN GERHARD

(30) Priority: 15 . 02 . 90 DE 90 4004651

(54) NATURAL DRYING POLYURETHANE RESIN AND  
ITS PRODUCTION AND USE

wt.% of polyisocyanates (A), 20-60 wt.% of polyols (B) having a natural drying group, according to circumstances, 0-20 wt.% of polyols (C) having no natural drying group, 2-20 wt.% of a compd. (D) having a plurality of groups such as carboxyl groups having reactivity to an isocyanate group and an anion forming group, 0-50 wt.% of monovalent alcohols (E) having a natural drying group and 0-10 wt.% of a compd. (F) different from B, C, D and E and having a group reactive with an NCO group is used.

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the pigment compatibility of a resin and the corrosion protectiveness of a coated article by using a water dispersible polyurethane resin containing a constitutional unit consisting of polyisocyanates and polyols having a natural drying group.

CONSTITUTION: A water dispersible polyurethane resin containing a constitutional unit consisting of 10-40

COPYRIGHT: (C)1992,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-214784

(43) 公開日 平成4年(1992)8月5日

(51) Int.Cl.  
C 0 9 .D 175/04  
5/02  
175/04

識別記号 庁内整理番号  
P H T 7602-4 J  
P H P 7602-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数16(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-20099

(22) 出願日 平成3年(1991)2月13日

(31) 優先権主張番号 P 4 0 0 4 6 5 1 6

(32) 優先日 1990年2月15日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590000433

ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア  
ム・マイン (番地無し)

(72) 発明者 ミツヒヤエル・シユウアブ  
ドイツ連邦共和国、マインツーコストハイ  
ム、ジーベンモルゲンウエーク、21

(72) 発明者 ゲルト・ウアルツ  
ドイツ連邦共和国、ウイースバーデン、ブ  
フィングストボルンストラーゼ、99

(72) 発明者 ゲルハルト・メルテン  
ドイツ連邦共和国、ウイースバーデン、バ  
ルバロツサストラーゼ、27

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

(54) 【発明の名称】 自然乾燥性ポリウレタン樹脂、その製法およびその用

途

(57) 【要約】

【構成】 自然乾燥性基を持つ少なくとも一種類の水分散性ポリウレタン樹脂を含有する水性被覆組成物において、(A) ポリイソシアネート類、(B) 自然乾燥性基を持つポリオール類、場合によつては(C) 自然乾燥性基を持たないポリオール類、(D) イソシアネート基に対して反応性である少なくとも二つの基およびアニオン形成性の少なくとも一つの基を持つ化合物、(E) 自然乾燥性基を持つ一価アルコール類および/または(F) NCO基に対して反応性の少なくとも一つの基を含有する(B)、(C)、(D) および(E) と異なる化合物から誘導される構成単位を含有するポリウレタン樹脂を用いる。

【効果】 この水性被覆組成物は優れた顔料相容性を有し、それから得られる被覆物は乾燥剤なしでも良好な腐食保護性および良好な機械的性質を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 自然乾燥性基を持つ少なくとも一種類の水分散性ポリウレタン樹脂および場合によつては他のバインダー樹脂および慣用の(塗料用)添加物を含有する水性被覆組成物において、ポリウレタン樹脂が

- (A) ポリイソシアネート類、
- (B) 自然乾燥性基を持つポリオール類、場合によつては
- (C) 自然乾燥性基を持たないポリオール類、
- (D) イソシアネート基に対して反応性である少なくとも二つの基およびアニオン形成性の少なくとも一つの基を持つ化合物、
- (E) 自然乾燥性基を持つ一価アルコール類および/または

(F) (B)、(C)、(D)および(E)と異なり且つ、NCO基に対して反応性の少なくとも一つの基を含有する化合物から誘導される構成単位を含有することを特徴とする、上記水性被覆組成物。

【請求項2】 水性被覆組成物中のポリウレタン樹脂の量が被覆組成物全体を基準として5~40重量%である請求項1に記載の被覆組成物。

【請求項3】 ポリウレタン樹脂が1,600~30,000の平均分子量M<sub>n</sub>を有する請求項1または2に記載の被覆組成物。

【請求項4】 ポリウレタン樹脂の酸価が10~80である請求項1~3のいずれか一つに記載の被覆組成物。

【請求項5】 それぞれポリウレタン樹脂を基準として、構成単位(A)の量が10~40重量%で、構成単位(B)の量が20~60重量%であり、構成単位(C)の量が0~20重量%であり、構成単位(D)の量が2~20重量%であり、構成単位(E)の量が0~50重量%でありそして構成単位(F)の量が0~10重量%であり、それぞれの%を足すと100%となる請求項1~4のいずれか一つに記載の被覆組成物。

【請求項6】 構成単位(B)が190~2,000のエボキシ当量のポリエボキシドから誘導される請求項1~5のいずれか一つに記載の被覆組成物。

【請求項7】 (D)に従う化合物が少なくとも一つのカルボキシル基を持つポリオール類である請求項1~6のいずれか一つに記載の被覆組成物。

【請求項8】 (D)が $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチロールアルカン酸である請求項1~7のいずれか一つに記載の被覆組成物。

【請求項9】 (F)に従う化合物がモノアミン類、好ましくは追加的に少なくとも一つのOH-基を持つそれである請求項1~8のいずれか一つに記載の被覆組成物。

【請求項10】 水性被覆組成物が少なくとも一種類の別のバインダー樹脂を、ポリウレタン樹脂を基準として60重量%までの量で追加的に含有する請求項1~9のいずれか一つに記載の被覆組成物。

【請求項11】 別のバインダー樹脂が水不溶性の自然乾燥性樹脂、好ましくはアルキッド樹脂である請求項10に記載の被覆組成物。

【請求項12】 請求項1~11項の何れか一つに記載の被覆組成物を製造するに当たって、最初に(A)のポリイソシアネート類、(B)のポリオール類および場合によつては(C)のポリオール類および(D)の化合物から、分子当たり平均して少なくとも1.7、好ましくは2~2.5の遊離イソシアネート基を持つポリウレタンプレポリマーを製造し、次いでこのプレポリマーを(E)および/または(F)の化合物と非水性系において反応させそして好ましくは、完全に反応したこのポリウレタン樹脂を中和そして水性系にこれを転換し、その際このポリウレタン樹脂を製造する前、間または後に、用いる場合には別のバインダー樹脂、および慣用の添加物を添加することを特徴とする、上記被覆組成物の製造方法。

【請求項13】 請求項1~11項の何れか一つに記載の被覆組成物を製造するに当たって、化合物(A)、(B)、場合によつては(C)および(D)、(E)および/または(F)を非水性系において一緒に反応させそして完全に反応したこのポリウレタン樹脂を次いで好ましくは中和そして水性系に転換し、その際このポリウレタン樹脂を製造する前、間または後に、用いる場合には別のバインダー樹脂、および慣用の添加物を添加することを特徴とする、上記被覆組成物の製造方法。

【請求項14】 アニオンを形成し得る基の中和をアンモニアで実施する請求項12または13項に記載の方法。

【請求項15】 請求項1~14項の何れか一つに記載の被覆組成物をプライマーの製造に用いる方法。

【請求項16】 請求項1~11項の何れか一つに記載の被覆組成物で被覆された基体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自然乾燥性ポリウレタン樹脂、その製法およびその用途に関する。

## 【0002】

【従来技術】 環境上の理由で、水性被覆系を用いる必要性が増している。しかしながら物理的に乾燥するポリマー一ベースの水性バイナーまたはバイナー組合せ物は、それから製造される被覆材の耐水性が欠けており且つ不満足な腐食保護性をもたらすので、実地においては一般に未だ受け入れられていない。

【0003】 更に、水希釈性の自然乾燥性塗料の為のバインダーとしてジアクリレート変性されたアルキッド樹脂を用いることが試みられている(なかでも、米国特許第4,133,786号明細書および英国特許第1,117,126号明細書参照)。同様に、水希釈性のウレタン変性アルキッド樹脂を用いることも公知である(なかでも、ヨーロッ

パ特許出願公開第17,199号明細書および同第18,665号明細書およびドイツ特許出願公開第1,745,343号明細書および同第2,323,546号明細書参照)。しかしながら他の樹脂と混合しても両方のバインダーのグループが特有の欠点を有している。例えば、アクリレート変性アルキッド樹脂は、共重合に起因するそれの不飽和脂肪酸の反応性の低下によって不満足な腐食保護性しか有していない。反対にウレタン変性アルキッド樹脂は、低い顔料温潤性および/または不満足な乾燥剤相容性の為に問題を生じる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、従来技術の欠点を有さずそして、反対に脂肪酸変性ポリウレタン樹脂のプラスの性質、例えば良好な腐食保護性および優れた機械的性質を有しているながら、もう一方では顔料化または乾燥剤での乾燥に関する何らの問題も生じない水希釣性バインダーまたは被覆材系を見出すことである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに本発明者は、自然乾燥性基を持つある種の水希釣性ポリウレタンがこれらの性質を有していることを見出した。特に、本発明のこれらの樹脂と(乾燥剤を含有する場合しか使用できない)市販の水溶性の脂肪酸変性アルキッド樹脂との混合物は乾燥剤の不存在下に迅速に完全に乾燥そして優れた腐食保護性を示す。

【0006】従って本発明は、自然乾燥性基を持つ少なくとも一種類の水分散性ポリウレタン樹脂および場合によつては他のバインダー樹脂および慣用の(塗料用)添加物を含有する水性被覆組成物において、ポリウレタン樹脂が

- (A) ポリイソシアネート類、
- (B) 自然乾燥性基を持つポリオール類、場合によつては
- (C) 自然乾燥性基を持たないポリオール類、
- (D) イソシアネート基に対して反応性である少なくとも二つの基およびアニオン形成性の少なくとも一つの基を持つ化合物、
- (E) 自然乾燥性基を持つ一価アルコール類および/または
- (F) (B)、(C)、(D) および(E) と異なり且つ、NCO基に対して反応性の少なくとも一つの基を含有する化合物から誘導される構成単位を含有することを特徴とする、上記水性被覆組成物に関する。

【0007】本発明は更に、この被覆組成物を製造する方法およびそれを、特にプライマーにおいて用いることにも関する。

【0008】本発明で用いるポリウレタン樹脂は一般に1,600~30,000、殊に1,600~10,000の平均分子量M<sub>n</sub> (出発物質の化学量論から算出)

、10~80、殊に25~60の酸価および0~50、殊に0~5の水酸基価を有する。不飽和脂肪酸の含有量は多くの場合、ポリウレタン樹脂を基準として25~50重量%、30~40重量%である。このものは外部からの分散剤の不存在下でも少なくともアルカリ性媒体中に水分散性でありそしてしばしば、低分子量の場合にはかかる条件のもので水溶性でさえある。一般にこのポリウレタン樹脂の分子鎖は、若干の場合には30%まで、特に10%までの低い分岐度で存在していてもよいが、専ら線状構造を有している。ゲル含有量は一般に、5重量%より小さく、殊に1重量%より小さい。

【0009】本発明の(A)のポリイソシアネート、特にジイソシアネートは、ポリウレタンおよび塗料の分野で公知の化合物、例えば脂肪族、脂環式または芳香族のジイソシアネートである。これらの有利なものには、式



特に4~20の炭化水素基、好ましくは炭素原子数4~12の脂肪族炭化水素基、炭素原子数6~15の脂環式炭化水素基、炭素原子数6~15の芳香族炭化水素基または炭素原子数7~15の脂肪族炭化水素基である]で表されるものがある。有利に使用できるこの種のジイソシアネートの例には、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン-1-イソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、2,2-(4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシル)-プロパン、1,4-ジイソシアネートベンゼン、2,4-または2,6-ジイソシアネートトルエンまたはこれらの異性体の混合物、4,4'-または2,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、2,2-(4,4'-ジイソシアネートジフェニル)プロパン、p-キシリレン-ジイソシアネート、α, α, α', α'-テトラメチル-m-またはp-キシリレン-ジイソシアネートおよびこれら化合物間の混合物がある。

【0010】これらの簡単なポリイソシアネートの他に、イソシアネート基に結合する基中にヘテロ原子を含有するものも適している。かかる化合物の例には、カルボジイミド基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレタン基、アクリレート化尿素基またはビュレット基を持つポリイソシアネートがある。別の適するポリイソシアネートとしては、例えばドイツ特許出願公開第2,928,552号明細書参照。ポリウレタン樹脂中のポリイソシアネート(A)含有量は、ポリウレタン樹脂を基準として一般に約10~40重量%、殊に10~25重量%である。

【0011】(B)の自然乾燥性基を含むポリオール、好ましくはジオールまたは存在していてもよい(E)のモノアルコールは、ポリ(ジ)エポキシドまたはモノエポキ

シドと、自然乾燥性基を導入する不飽和脂肪酸との反応生成物が有利である。

【0012】適するポリエポキシド、好ましくはジエポキシドおよび適するモノエポキシドは、特に被覆用樹脂の分野で一般的である代表的なものである。

【0013】適するエポキシ成分の詳細な例示は、例えばハンドブックの“Epoxidverbindungen und Epoxidharze(エポキシ化合物とエポキシ樹脂)”, A. M. Raquin, Springer出版社、ベルリン、1958、第IV章およびLee Nevilleの“Handbook of Epoxy Resins(エポキシ樹脂のハンドブック)”, 1967、第2章にある。更に、ヨーロッパ特許出願公開第272,595号明細書および同第286,933号明細書をここに引用文献として挙げる。

【0014】数種のエポキシ化合物の混合物も使用できる。これらエポキシ化合物(ポリ(ジ)-およびモノエポキシ類)のエポキシ当量は180~2,000、好ましくは180~500であるべきである。

【0015】ポリフェニル類のポリグリシジルエステル類および好ましくはポリグリシジルエーテル類(エポキシ樹脂)、特にビスフェノールAをベースとするものをジエポキシドとして使用する。モノエポキシド類に関する好ましい代表例には炭素原子数4~24のグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル、特にパーサテック酸のグリシジルエステルがある。

【0016】自然乾燥性基を導入する為の不飽和脂肪酸は一般に4~30、好ましくは15~25の個の炭素原子を有し且つ孤立しているかまたは好ましくは共役状態にある二重結合を按分比率で、好ましくは少なくとも二つ有している。Wagner/Sarx, Lackkunstharze(被覆用合成樹脂)、第5巻(1971)、第105~110頁およびドイツ特許出願公開第1,745,343号明細書参照。この種の不飽和脂肪酸の例には以下のものがある: パルミトール酸、ペトロセリン酸、エライジン酸、エルカ酸、アラキドン酸、クルバノドン酸および、天然油からの脂肪酸、例えば大豆油、ベニバナ油、向日葵油、ルピニ(Lupine)油、コーン油、なたね油、ごま油、綿実油、ウッド油、ヒマシ油、キリ油、ペリラ(perrilla)油、亜麻仁油および獸脂油の脂肪酸。更に、共役化または異性化によって得られる脂肪酸がある。

【0017】ポリウレタン樹脂中の(B)の量は、ポリウレタン樹脂を基準として20~60重量%、殊に25~40重量%であり、(E)の量はポリウレタン樹脂を基準として0~50重量%、殊に20~40重量%である。

【0018】ポリウレタン樹脂の合成の為に場合によつて使用する(C)のポリオールは、好ましくは低い分子量であり、一般に約60~400、殊に60~200の分子量M<sub>n</sub>および例えば200~1,500の水酸基価を有しているのが好ましい。このポリオールは脂肪族、脂環式または芳香族の基を含有していてよい。このポリ

オールの量は、ポリオール成分(B)~(D)を基準として一般に0~10重量%、殊に0~5重量%である。適する成分の例は、分子当たり約20個までの炭素原子を持つ低分子量のポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-ブロパンジオール、1,3-ブロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジオール、ビスフェノールA(=2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン)、水素化ビスフェノールA(=2,2-ビス(ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)およびそれらの混合物がある。適するトリオールはトリメチロールプロパンである。

【0019】構成単位(D)に適する化合物は、例えば米国特許第3,412,054号明細書および同第3,640,924号明細書およびドイツ特許出願公開第2,624,442号明細書および同第2,744,544号明細書——これらを引用文献としてここに記載する——に開示されている。特に有利なポリオール、特にジオールでは、分子当たり少なくとも一つのカルボキシル基、一般に分子当たり1~3個のカルボキシル基を持つものがこの目的に適している。アニオンを形成し得る適する基にはスルホ基が含まれる。この種の化合物の例には以下のものがある: ジヒドロキカルボン酸、例えば $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジアルキロールアルカン酸、特に $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカン酸、例えば2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロールベンタン酸、ジヒドロキシコハク酸、更にポリヒドロキシ酸、例えばグルコン酸。これらの内、2,2-ジメチロールプロピオン酸が特に有利である。アミノ基含有化合物(D)の例には $\alpha$ ,  $\omega$ -ジアミノバレリン酸、2,2-ジアミノトルエン-5-スルホン酸およびこれらの類似物がある。これら化合物(D)の混合物も使用できる。ポリウレタン樹脂中の構成単位(D)の量はポリウレタン樹脂を基準として一般に2~20重量%、好ましくは4~10重量%である。

【0020】(E)に加えてまたは(E)の代わりに本発明のポリウレタン樹脂は、構成単位(B)、(C)、(D)および(E)と異なり且つ、NCO基に対して反応性の少なくとも一つの基を含有する構成単位(F)も含有していくてもよい。

【0021】このものには例えばNCO基と反応する(即ち、連鎖停止剤として作用する)单官能性の化合物、例えばモノアミン類、特に第二モノアミン類またはモノアルコール類がある。その例には以下のものがある: メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、イソノニルオキシプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ジエチル

(メチル)アミノプロピルアミン、モルホリン、ビペリジンまたはそれらの適当に置換された誘導体、第一ジアミン類とモノカルボン酸とからのアミドアミン類、第一ジアミン類からのモノケチミン類、第一／第三アミン類、例えばN,N-ジメチルアミノプロピルアミンおよびこれらの類似物。

【0022】(F)に適する別の化合物には、NCO基に対して種々の反応性の活性水素を持つ（一般に連鎖停止剤として作用する）化合物、例えば第一アミノ基の他に第二アミノ基を持つかまたはOH基の他にCOOH基も持つかまたはアミノ基（第一または第二アミノ基）の他にOH基も持つ化合物がある。後者が特に有利である。これらの化合物の例には、第一／第二アミン類、例えば3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、3-アミノ-1-エチルアミノプロパン、3-アミノ-1-シクロヘキシルアミノプロパン、3-アミノ-1-メチルアミノブタン；モノヒドロキシカルボン酸、例えばヒドロキシ酢酸、乳酸またはリンゴ酸、更にアルカノールアミン類、例えばN-アミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、3-アミノプロパノール、ネオペンタノールアミンおよび特に好ましくはジエタノールアミンがある。

【0023】最後に、構成単位(F)は、あまり有利ではないがいわゆる鎖延長剤からも誘導できる。この種の適する化合物には、この目的の為に知られている化合物であり、NCO基と反応性であり、好ましくは二官能性であり、(B)／(C)と同じでなくそして多くの場合には400までの平均分子量を持つ。例には、水、ヒドラジン、OH基の如き置換基を有していてもよいポリジアミン類、例えばエチレンジアミン、ジアミノブロパン、ヘキサメチレンジアミンがある。この種のポリアミン類は例えばドイツ特許出願公開第3,644,371号明細書に開示されている。

【0024】ポリウレタン樹脂中の(F)の量は、ポリウレタン樹脂を基準として0～10重量%、殊に0～5重量%である。

【0025】本発明で用いるポリウレタン樹脂は、(A)のポリイソシアネート、(B)のポリオールおよび場合によれば(C)の好ましくは低分子量のポリオール類および(D)の化合物から、分子当たり平均して少なくとも1.7、好ましくは2～2.5の遊離イソシアネート基を持つポリウレタンプレポリマーを最初に製造し、次いでこのプレポリマーを(E)および／または(F)の化合物と非水性系において反応させそして好ましくは、完全に反応したこのポリウレタン樹脂を中和しそして水性系にこれを転換することによって製造するのが有利である。場合によれば(F)との反応は、それが鎖延長剤である場合には、水性系に転換した後に実施してもよい。

【0026】本発明の方法の変法は、反応を一段階法と

して実施する、即ち、反応成分(A)～(E)および／または(F)を一緒に反応させるものである。

【0027】(B)のポリジオールまたは、自然乾燥性基を持つ(E)のモノアルコールは、相応するポリジエポキシドまたはモノエポキシドを不飽和カルボン酸と反応させることによって得られる。この反応は一般に80～120℃の温度で不活性ガス雰囲気にて特に溶剤の不存在下に実施する。

【0028】次いでポリウレタンプレポリマーをポリオール(B)およびポリオール(D)および所望の場合には(C)とイソシアネート(A)との公知の方法による反応によって製造する。この反応ではポリイソシアネート(A)は、ポリオール(B)～(D)に関して過剰に使用し、遊離イソシアネート基を持つ生成物を得る。これらのイソシアネート基は末端におよび／または懸垂状態で、好ましくは末端に存在する。有利にはポリイソシアネートの量は、イソシアネート基とポリオール(B)～(D)中のOH基総数との当量比が1.05～1.

4、好ましくは1.1～1.3である様な量である。反応温度は用いるイソシアネートの反応性に依存して一般に60～95℃、好ましくは60～75℃である。原則としてこの反応は触媒の不存在下に実施するが、イソシアネートに対して不活性の溶剤の存在下に実施するのが好ましい。特に水と相容性の溶剤がこの目的に適している。例えばエーテル類、ケトン類および後記のエステル類およびN-メチルピロリドンがある。溶剤の量は、ポリウレタン樹脂と溶剤との合計を基準として20重量%を超えないのが有利であり、特に5～15重量%であるのが好ましい。プレポリマーまたはその溶液を次いで

(E)および／または(F)の化合物と反応させ、その間に温度はプレポリマー中のNCO基が実質的に0に下がるまで、プレポリマーの製造の間と同じ範囲であるのが好ましい。

【0029】好ましくはCOOH基を含有する得られる生成物を中和する為の適する化合物は第三アミン類、例えば各アルキル基中炭素原子数1～12、好ましくは1～6のトリアルキルアミン類である。これらの例にはトリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミンおよびトリプロピルアミンがある。アルキル基は、

40 例えればジアルキルモノアルカノール、アルキルジアルカノールおよびトリアルカノールアミン類の場合と様に、水酸基を有していてもよい。アンモニアが中和剤として特に有利に使用される。中和剤は最初にプレポリマーのCOOH基に対して約0.3：1～1.3：1、好ましくは約0.5：1～1：1のモル比で使用する。

【0030】原則として室温～80℃、殊に40～80℃で行う中和反応はあらゆる所望の方法で、例えば水含有中和剤をポリウレタン樹脂に添加することによってまたはその逆に実施することができる。しかしながら、最初に中和剤をポリウレタン樹脂に添加しそして次いで水

を添加することも可能である。

【0031】水性被覆剤中のポリウレタン樹脂含有量は、被覆組成物全量を基準として一般に5～40重量%、殊に15～30重量%である。

【0032】水性被覆組成物はポリウレタン樹脂は別として、該ポリウレタン樹脂を基準として60重量%まで、好ましくは10～40重量%の、ポリウレタン樹脂に相容性の別のオリゴマーまたはポリマー材料、例えば他の水溶性または分散性の自然乾燥性樹脂または水不溶性自然乾燥性樹脂、例えばアルキッド樹脂をバインダーとして含有していてもよい。このものはしばしば、塗膜特性、例えば硬度、光沢および腐食保護性の別の改善をもたらし得る。

【0033】水不溶性樹脂の場合には、ポリウレタン樹脂の中和前に該ポリウレタン樹脂中にこれらを混入するのが有利である。これは、蒸留によって再び除かれる溶剤の助けを借りて行ってもよい。

【0034】多くの場合には約6.0～10.0、好ましくは6.8～8.5のpH値である本発明の水性被覆組成物は、慣用の塗料添加物、例えば顔料およびフィラーおよび塗料助剤、例えば沈降防止剤、消泡剤および／または潤滑剤、流動性改善剤、反応性希釈剤、可塑剤、乾燥剤（触媒）、溶解助剤、濃化剤およびこれらの類似物を追加的に含有していてもよい。被覆組成物へのこれらの添加物の少なくとも一部の添加を、加工直前まで延期してもよい。個々の成分および／または混合物全体に添加することのできるこれらの物質の選択および供給は当業者の知るところである。

【0035】適する顔料の例には鉄酸化物、鉛酸化物、珪酸鉛、二酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛、フタロシアニン錯塩およびこれらの類似物があり、適するフィラーにはマイカ、カオリン、チョーク、石英粉末、アスペスト粉末、スレート粉末、種々の珪素、珪酸塩およびタルク、いわゆる10μmの最大粒子微細度のミクロタルクを含めたタルクがある（例えばヨーロッパ特許出願公開第0,249,727号明細書参照）。これらの顔料および／またはフィラーは、被覆組成物の全固形分含有量を基準として一般に10～70重量%、殊に30～50重量%の量で用いる。

【0036】適する触媒（乾燥剤）には以下のものがある：コバルト一、鉛一、マグネシウム一、ジルコニウム塩、特にオクトエートおよびナフトエート。この種の触媒は、例えば Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie、第4版(1983)、第23巻、第421～424頁に開示されている。

【0037】溶解助剤、例えばエーテル類、例えばジメチル（ジエチル）グリコール、ジメチル（ジエチル）ジグリコール、テトラヒドロフラン、ケトン類、例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサン、エステル類、例えばブチルアセテート、エチルグリコールア

セテート、メチルグリコールアセテート、メトキシプロピルアセテート、アルコール類、例えばエタノール、ブロパノールおよびブタノールは、環境保護の理由からいずれにしてもできるだけ少ない量でのみ使用される。一般に（主な希釈剤としての）水を基準として10重量%を超えない量で、好ましくは1～5重量%の量でしか使用しない。水性被覆組成物中の水の量は大抵の場合に、被覆組成物全体を基準として15～80重量%、好ましくは30～60重量%である。

10 【0038】水性被覆組成物は、塗料を製造する慣用の方法によって、例えば以下の手引の処方から明らかな様に製造する。

【0039】水で無限に希釈でき且つその固形分全含有量（125℃／2時間）が一般に20～70重量%、殊に30～50重量%である水性被覆組成物は、公知の方法で、例えば圧縮空気法を用いる噴霧によってまたは空気を用いないかまたは静電気を用いる噴霧法によって塗布する。塗布された塗膜は一般に室温で硬化し、原則として短時間で例えば約30分後に乾燥状態になる。必要な場合には、硬化を120℃まで、好ましくは50～80℃の高めた温度で実施してもよい。

【0040】本発明の被覆組成物は優れた顔料相容性を有しており、このものから製造された被覆物は乾燥剤の不存在下でも良好な腐食保護性および良好な機械的性質を有している。それ故にこの被覆組成物は特にプライマーとして、特に金属製基体を保護する為のプライマーとして適しているが、他の種類の被覆物にも使用できる。

【0041】本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

### 30 【0042】

#### 【実施例】

I 脂肪酸変性したジオール（B）の製造／一般的処方  
ジエボキシドおよび不飽和脂肪酸を最初に1:2のモル比で導入し、N<sub>2</sub>雰囲気で120℃に加熱する。110～120℃で、酸価が1以下に下がりそして固有粘度数が40,000より大きく上昇するまで攪拌を続ける。次いでこの粗生成物は何らかの別の精製をせずに使用することができる。

### 40 II 脂肪酸変性したモノアルコール（E）の製造／一般的処方

モノエボキシドおよび不飽和脂肪酸を最初に1:1のモル比で導入し、N<sub>2</sub>雰囲気で120℃に加熱する。110～120℃で、酸価が1以下に下がりそして固有粘度数が40,000より大きく上昇するまで攪拌を続ける。次いでこの生成物を生じたままで使用することができる。

### III バインダーの製造

#### 実施例1

ビスフェノールA-ジグリシルエーテル（固有粘度数50 183、Beckopox EP 140——商標——）および亜麻仁

油脂脂肪酸からの上記の一般的処方 I に従って製造された反応生成物 189.0 g をジメチロールプロピオン酸 40.5 g および N-メチルビロリドン 80 g と一緒に 100°C に加熱する。全てが溶解した後に、この混合物を 70°C に冷却し、次いで 95.7 g のトルイレンジイソシアネート（異性体混合物）を、温度が 75°C を超えない速度で配量供給する。ジオール成分が完全に転化された後に、バーサテック酸のグリシジルエステル（Cardura —商標— E 10）と亜麻仁油脂肪酸とから上記の一般的処方 II に従って製造された反応生成物 44.2 g を添加する。

【0043】反応が完了した後に、樹脂を 720 g の水に 161 g の NH<sub>3</sub> を溶解した溶液（濃度 25%）を用いて 70°C で分散させる。

#### 【0044】

##### 実施例 2

Beckopox EP 140 および 大豆油脂肪酸より成る反応生成物 199.2 g をジメチロールプロピオン酸 40.2 g および N-メチルビロリドン 100 g と一緒に 110°C に加熱する。全てが溶解した後に、この混合物を 70°C に冷却し、次いで 95.7 g のトルイレンジイソシアネート（異性体混合物）を、温度が 75°C を超えない速度で配量供給する。ジオール成分が完全に転化された後に、ジブチルアミン 12.9 g を添加する。更に 20 分攪拌した後に、樹脂を 900 g の水に 16.3 g の NH<sub>3</sub> を溶解した溶液（濃度 25%）を用いて 70°C で分散させる。

第1表

実施例

	1	2	3
貯蔵安定性（4週間、50°C）	OK	OK	OK
乾燥時間	55'	35'	35'
ケーニッヒ (Koenig) の振かん硬度 (DIN 53157):			
24時間後	82"	65"	37"
7日	100"	100"	88"
14日	120"	120"	100"
塩水噴霧乾燥試験:			
(168; 40 μm 乾燥塗膜) (DIN 50021)	B <sup>1)</sup> B <sup>1)</sup> R <sup>2)</sup>	2.0 1.0 0.5	3.0 1.0 1.0
熱帶気候試験:			
(500時; 40 μm 乾燥塗膜) (DIN 50017)	B <sup>1)</sup> B <sup>1)</sup> R <sup>2)</sup>	0 0 0.5	0 0 0.5
着盤目試験 (DIN 53151) 鉄の上で	0.5	0.5	0.5
アルミニウムの上で	0.5	3	0.5
亜鉛の上で	2	5	3
エリクセン深絞り試験	8.5	7.5	8.5

B = ブリスターの量； B = ブリスター形成度； R = 鎌の程度

#### 【0045】

##### 実施例 3

ポリウレタン樹脂を、 Beckopox EP 140 および 亜麻仁油脂肪酸より成る反応生成物 116.2 g、ジメチロールプロピオン酸 35.1 g、トルイレンジイソシアネート（異性体混合物） 91.4 g および Cardura E 10 と 亜麻仁油脂肪酸とより成る反応生成物 128.7 g から上記の様にして 90 g の N-メチルビロリドン中で製造する。油（トリグリセリド）、無水フタル酸および変性樹脂を基礎とする 25 より小さい沃素色数 (DIN 6162) および 25 より小さい酸価 (DIN 53402) を有する水溶性で短油の自然乾燥性アルキッド樹脂 90.4 g を、次いで 90 ~ 100°C でこの樹脂中に混入攪拌する。80°C で更に 2 時間攪拌した後に、この樹脂を 58 g の水に 17.8 g の NH<sub>3</sub> を溶解した溶液（濃度 25%）を用いて分散させる。

#### IV 塗料製造の手引処方

上記の各実施例に従う分散物の、 80 g (固形分含有量) のバインダーに相当する量を、いずれの場合にも 20 g の酸化鉄、 23 g の磷酸亜鉛、 23 g のタルク、 14 g の炭酸カルシウム、 0.6 g の消泡剤、 1.5 g の沈降防止剤および、 50% 濃度の塗料を形成する程の量の脱イオン水を用いてビーズミル中で分散させる。この塗料を噴霧塗装によって塗布し 14 日間自然乾燥した後に、被覆されたスチール製薄板を試験した（下記の第1表参照）。

(8)

特開平4-214784

13

1) DIN 53209に従って測定

14

2) DIN 53210に従って測定